

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-260328

(43)Date of publication of application : 03.10.1997

(51)Int.Cl.

-H01L 21/304  
H01L 21/308  
H01L 21/316

(21)Application number : 08-090598

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.1996

(72)Inventor : TAKAKU TOSHIAKI  
ISHII HIROMITSU  
TAKAMATSU HIROYUKI

## (54) SILICON WAFER SURFACE TREATING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To quickly form a natural oxide film similar to the natural oxide film formed by a hydrochloride type treating agent on the surface of a Si wafer, by treating it with hydrofluoric acid and then ozone-containing water to form a natural oxide film on the wafer surface.

SOLUTION: After treating a Si wafer with hydrofluoric acid, it is treated with ozone-containing water to form natural oxide film on its surface. This is a Si wafer surface treatment before forming a polycrystalline Si film on the wafer surface. The ozone-containing water is pref. one having an ozone concn. of 9ppm or more and surface is pref. treated with water at temp. of 55-90° C before and/or treatment with the ozone-containing water. In the Si wafer surface treatment, fluorine adsorbed to the surface of a fluororesin-made wafer carrier holding Si wafers can be reduced.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3489329

[Date of registration] 07.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-13942

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 22.07.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-260328

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 4 1		H 0 1 L 21/304	3 4 1 M
				3 4 1 L
21/308			21/308	G
21/316			21/316	U

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-90598	(71) 出願人	000190149 信越半導体株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月19日	(72) 発明者	高久 敏明 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平 150番地信越半導体株式会社白河工場内
		(72) 発明者	石井 洋光 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平 150番地信越半導体株式会社白河工場内
		(72) 発明者	高松 広行 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平 150番地信越半導体株式会社半導体白河研 究所内
		(74) 代理人	弁理士 好宮 幹夫

(54) 【発明の名称】 シリコンウエーハ表面の処理方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 塩酸を使用せずに、短い時間で、塩酸／過酸化水素水溶液で形成される自然酸化膜と同程度の厚さ、清浄さの自然酸化膜をシリコンウエーハ表面に均一に形成する。

【解決手段】 シリコンウエーハをフッ酸で処理した後、シリコンウエーハをオゾン水で処理してシリコンウエーハ表面に自然酸化膜を形成させることを特徴とする、シリコンウエーハ表面に多結晶シリコン膜を形成する前のシリコンウエーハ表面の処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンウエーハをフッ酸で処理した後、シリコンウエーハをオゾン水で処理してシリコンウエーハ表面に自然酸化膜を形成させることを特徴とする、シリコンウエーハ表面に多結晶シリコン膜を形成する前のシリコンウエーハ表面の処理方法。

【請求項2】 オゾン水が9ppm以上のオゾン濃度を有する、請求項1記載の方法。

【請求項3】 オゾン水で処理する前または後または前および後に、55℃以上、90℃以下の温度の水で処理する、請求項1または2記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコンウエーハ表面に多結晶シリコン膜を形成する前のシリコンウエーハ表面の処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】シリコンウエーハ中の結晶欠陥および重金属を除去（ゲッタリング）するために、シリコンウエーハ表面に多結晶シリコン膜を形成することが行われる（特開昭49-40856号公報参照）。シリコンウエーハ表面に多結晶シリコン膜を形成するためには、シリコンウエーハ表面に自然酸化膜が存在していることが必要であることが知られている。従来、シリコンウエーハ表面を、アンモニア／過酸化水素水溶液で洗浄した後、フッ酸水溶液で洗浄して、シリコンウエーハ表面の、不純物で汚染されている自然酸化膜を除去し、次いで塩酸／過酸化水素水溶液で洗浄することによって清浄な自然酸化膜をシリコンウエーハ表面に形成させ、その後、多結晶シリコン膜を形成していた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来法において、塩酸／過酸化水素水溶液での洗浄により自然酸化膜をシリコンウエーハ表面に形成させる際に、 $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 10$ の塩酸／過酸化水素水溶液を用いると、3分間で12μmの厚さの自然酸化膜が形成されるものの、過酸化水素が高濃度の塩酸により急激に分解されるので、溶液の寿命が低下し、または溶液中の塩酸および過酸化水素の濃度の制御が必要となる。従って、これを回避するために、通常、 $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 20$ の塩酸／過酸化水素水溶液を用いているが、この場合、12μmの厚さの自然酸化膜を形成するためには6分間の長い洗浄時間が必要となる。

【0004】また、シリコンウエーハ表面を塩酸／過酸化水素水溶液で洗浄する際、過酸化水素が塩酸により分解されることにより気泡が発生するが、この気泡が、ウエーハを洗浄中保持するウエーハキャリアとシリコンウエーハの間に付着し、この気泡の付着によって、自然酸

化膜が形成されずそのまま表面が露出している部分が残る。このような表面が露出している部分があると、その後にシリコンウエーハ表面に多結晶シリコン膜を形成させようとしても、このような部分では多結晶シリコンの成長異常が起こり、単結晶に近い膜しか形成されないため、ゲッタリング能力の低下および外観不良といった問題もある。

【0005】さらに、塩酸の使用は、洗浄コストの増大、排水処理の必要性、金属の腐食などの問題も引き起こす。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは上記問題を解決するために種々検討を重ねた結果、自然酸化膜を形成させるために、塩酸／過酸化水素水溶液ではなく、オゾン水を用いると、3分間といった短い時間でも、塩酸／過酸化水素水溶液で形成される自然酸化膜と同程度の厚さ、清浄さの自然酸化膜を形成できると共に、気泡が発生しないので、自然酸化膜がシリコンウエーハ表面に均一に形成されることを見いだした。

【0007】従って、本発明は、シリコンウエーハをフッ酸で処理した後、シリコンウエーハをオゾン水で処理してシリコンウエーハ表面に自然酸化膜を形成させることを特徴とする、シリコンウエーハ表面に多結晶シリコン膜を形成する前のシリコンウエーハ表面の処理方法を要旨とするものである。

【0008】本発明においては、オゾン水として、9ppm以上のオゾン濃度を有するものを使用するのが好ましい。また、本発明においては、オゾン水で処理する前または後または前および後に、55℃以上、90℃以下の温度の水で処理するのが好ましい。本発明によりシリコンウエーハ表面を処理する際に、シリコンウエーハを保持するフッ素樹脂製ウエーハキャリアの表面に吸着されているフッ素（F）を低減でき、その結果、ウエーハ表面での二酸化けい素のパーティクルの形成、そして、多結晶シリコン膜の形成の際の色ムラの発生を避けることができるからである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、実施例により説明する。

## 【0010】

【実施例】シリコンウエーハ表面を従来技術の方法と本発明の方法により処理して、その結果を比較した。表1に、従来技術の方法によるシリコンウエーハ表面の処理工程およびその条件を示す。表2に、本発明の方法によるシリコンウエーハ表面の処理工程およびその条件を示す。

## 【0011】

## 【表1】

処理工程		条 件
1	純水でのリンス	純水温度 常温
2	S C 1 洗浄	NH <sub>4</sub> OH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O=1:1:10、液温度 80℃
3	純水でのリンス	純水温度 常温
4	純水でのリンス	純水温度 常温
5	H F 洗浄	HF:H <sub>2</sub> O=1:20、液温度 25℃
6	純水でのリンス	純水温度 常温
7	純水でのリンス	純水温度 常温
8	S C 2 洗浄	HCl:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O=1:1:20、液温度 80℃
9	S C 2 洗浄	HCl:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O=1:1:20、液温度 80℃
10	純水でのリンス	純水温度 常温
11	純水でのリンス	純水温度 常温
12	乾燥	スピンドライヤー、温度 25℃
一工程の時間：3分間		処理時間：計36分間

【0012】

【表2】

処理工程		条 件
1	純水でのリンス	純水温度 常温
2	S C 1 洗浄	NH <sub>4</sub> OH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O=1:1:10、液温度 80℃
3	純水でのリンス	純水温度 常温
4	純水でのリンス	純水温度 常温
5	H F 洗浄	HF:H <sub>2</sub> O=1:20、液温度 25℃
6	純水でのリンス	純水温度 常温
7	オゾン水でのリンス	オゾン濃度 9ppm以上、液温度 25℃
8	純水でのリンス	純水温度 常温
9	乾燥	スピンドライヤー、温度 25℃
一工程の時間：3分間		処理時間：計27分間

【0013】2枚のシリコンウエーハを用意した。一方のシリコンウエーハの表面は、従来技術の方法により処理した。具体的には、フッ素樹脂製ウエーハキャリアで保持したシリコンウエーハを、先ず3分間純水に浸漬し（工程1）、次いで3分間アンモニア／過酸化水素水溶液に浸漬した（工程2）。次いで、6分間純水に浸漬した（工程3および4）。これは、2つの槽を用いて行われた。次いで、3分間フッ酸水溶液に浸漬し（工程5）、その後、6分間純水に浸漬した（工程6および7）。次いで、6分間塩酸／過酸化水素水溶液に浸漬し

た（工程8および9）。これも、2つの槽を用いて行われた。その後、6分間純水に浸漬した（工程10および11）後、3分間スピンドライヤーで乾燥させた（工程12）。

【0014】他方のシリコンウエーハの表面は、本発明の方法により処理した。具体的には、フッ素樹脂製ウエーハキャリアで保持したシリコンウエーハを、先ず3分間純水に浸漬し（工程1）、次いで3分間アンモニア／過酸化水素水溶液に浸漬した（工程2）。次いで、6分間純水に浸漬した（工程3および4）。次いで、3分間

フッ酸水溶液に浸漬し（工程5）、その後、3分間純水に浸漬した（工程6）。次いで、3分間オゾン水（純水にオゾンを溶解させることにより調製した）に浸漬した（工程7）後、3分間純水に浸漬した（工程8）。その後、3分間スピンドライヤーで乾燥させた（工程9）。乾燥は、イソプロピルアルコール蒸気を用いて行うこともできる。

【0015】従来技術の方法および本発明の方法により処理されたシリコンウエーハ表面に形成された自然酸化膜の厚さをエリプソメータ（タイプ：L-115B、G A E R T N E R 製）で測定した。結果を図1に示す。図1に示されるように、本発明の方法によって、従来技術の方法と同程度の厚さの自然酸化膜が、シリコンウエーハ表面に形成できることがわかる。

【0016】しかし、従来技術の方法により処理されたシリコンウエーハ表面には、自然酸化膜が均一に形成されなかった。これは、塩酸／過酸化水素水溶液での洗浄（工程8および9）の際に、塩酸と過酸化水素の接触により発生する気泡が、ウエーハキャリアとシリコンウエーハの接触部に付着し、この気泡の付着によって、自然酸化膜が形成されずそのまま表面が露出している部分が残ったためである。他方、本発明の方法により処理されたシリコンウエーハ表面には、自然酸化膜が均一に形成された。オゾン水でのリンス（工程7）の際には、気泡が発生しないためであると考えられる。

【0017】さらに、従来技術の方法および本発明の方法により処理されたシリコンウエーハ表面の金属不純物

濃度を、気相分解－原子吸光法（V P D - A A S 法、Vap or Phase Decomposition - Atomic Absorption Spectroscopy）によって分析した。結果を図2に示す。図2に示される通り、従来技術の方法と、本発明の方法の間で、シリコンウエーハ表面の金属不純物濃度にほとんど差はなかった。しかし、本発明の方法により処理されたシリコンウエーハ表面に多結晶シリコン膜を形成すると、ウエーハ表面に色ムラが発生した。これは、シリコンウエーハを保持するフッ素樹脂製ウエーハキャリアの表面に吸着されているフッ素（F）が、シリコンウエーハの乾燥後、放出されてシリコンウエーハ表面に再吸着し、それが水分（空気中に含まれている水蒸気）と反応して、シリコンウエーハ表面に二酸化けい素のパーティクルを形成するためであると考えられる。

【0018】フッ素樹脂製ウエーハキャリアの表面に吸着されているフッ素（F）は、フッ素樹脂製ウエーハキャリアを温度55℃以上とすることによって低減できるので、オゾン水でリンスする前または後で行う純水でのリンス（工程6および8）を、55℃以上、90℃以下の温度の水を用いて行うことによって、ウエーハ表面での二酸化けい素のパーティクルの形成、および、それに伴う多結晶シリコン膜の形成の際の色ムラの発生を避けることができた。この場合のシリコンウエーハ表面の処理工程およびその条件を表3に示す。

【0019】

【表3】

処理工程	条 件
1 純水でのリンス	純水温度 常温
2 S C 1 洗浄	NH <sub>4</sub> OH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O=1:1:10、液温度 80℃
3 純水でのリンス	純水温度 常温
4 純水でのリンス	純水温度 常温
5 H F 洗浄	HF:H <sub>2</sub> O=1:20、液温度 25℃
6 純水でのリンス	純水温度 55～90℃または常温
7 オゾン水でのリンス	オゾン濃度 9ppm以上、液温度 25℃
8 純水でのリンス	純水温度 常温または55～90℃ <sup>11</sup>
9 乾燥	スピンドライヤー、温度 25℃ または イソプロピルアルコール蒸気、温度80℃
一工程の時間：3分間 処理時間：計27分間	

<sup>11</sup> 工程6の純水温度が常温である場合には、55～90℃とする。

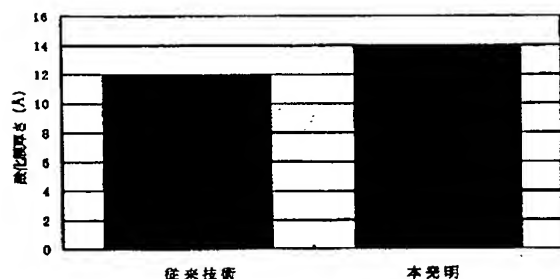
【0020】他方、従来技術の方法により処理されたシリコンウエーハ表面に多結晶シリコン膜を形成しても、

ウエーハ表面に色ムラは発生しなかった。これは、塩酸／過酸化水素水溶液での洗浄（工程8および9）が液温

度 80℃で行われるので、この際にフッ素樹脂製ウエーハキャリアの表面に吸着されているフッ素 (F) が低減するためであると考えられる。

【0021】なお、本発明の方法によりシリコンウエーハ表面を処理する際、乾燥をイソプロピルアルコール蒸気を用いて行えば、オゾン水でリンスする前または後で行う純水でのリンス (工程 6 および 8) を、常温の水を用いて行っても、ウエーハ表面での二酸化けい素のパーティクルの形成を避けることができる。イソプロピルアルコール蒸気は 55℃以上であるために、乾燥 (工程 9) 時に、フッ素樹脂製ウエーハキャリアの表面に吸着されているフッ素を低減できるからである。

【図 1】



## 【0022】

【発明の効果】本発明によれば、塩酸を使用しないで、従来よりも短時間で、従来と同程度の厚さ、清浄さの自然酸化膜をシリコンウエーハ表面に均一に形成できる。従って、多結晶シリコンの成長異常なく、シリコンウエーハ表面に、ゲッタリング能力に優れ、外観不良のない多結晶シリコン膜を形成させることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 自然酸化膜の厚さの測定結果を示すグラフである。

【図 2】 シリコンウエーハ表面の金属不純物濃度の測定結果を示すグラフである。

【図 2】

